

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 406 688**

51 Int. Cl.:

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08K 5/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2008 E 08855271 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2013 EP 2215138**

54 Título: **Materiales de espuma de poliuretano integral que contienen dialquil éster de ácido ciclohexanodicarboxílico como agente de desmoldeo interior**

30 Prioridad:

26.11.2007 EP 07121515

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.06.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:

**ORTALDA, MARCO y
SPITILLI, TONY**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 406 688 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Materiales de espuma de poliuretano integral que contienen dialquil éster de ácido ciclohexanodicarboxílico como agente de desmoldeo interior.

- 5 La presente invención hace referencia a un método para la fabricación de materiales de espuma de poliuretano integral, en el que se mezclan a) poliisocianatos orgánicos con b) compuestos de elevado peso molecular con, al menos, dos átomos de hidrógeno reactivos, c) agentes espumantes, d) dialquil ésteres de ácido ciclohexanodicarboxílico, y eventualmente e) agente extensores de cadena y/o agentes reticuladores, f) catalizadores y g) otros agentes auxiliares y/o sustancias aditivas, para obtener una mezcla de reacción, y dicha mezcla se introduce en un molde, y se permite su reacción con el fin de obtener un material de espuma de poliuretano integral. Además, la presente invención hace referencia a materiales de espuma de poliuretano integral, que contienen dialquil éster de ácido ciclohexanodicarboxílico, a la utilización de esta clase de materiales de espuma de poliuretano integral en el interior de vehículos de transporte, o como suelas de calzados, y a la utilización de dialquil ésteres de ácido ciclohexanodicarboxílico como agentes de desmoldeo en la fabricación de materiales de espuma de poliuretano integral.
- 10
- 15 Otras formas de ejecución de la presente invención se deducen de las reivindicaciones, de la descripción y de los ejemplos. Se entiende que las características anteriormente mencionadas y las que se explican a continuación, del objeto conforme a la presente invención, no sólo se pueden aplicar en la respectiva combinación indicada, sino que también se pueden utilizar en otras combinaciones dentro de la presente invención.
- 20 En el caso de los materiales de espuma de poliuretano integral, se trata de cuerpos moldeados de poliuretano con una superficie compacta y un núcleo que presenta una estructura celular. Los materiales de espuma de poliuretano integral y su fabricación se conocen desde hace tiempo, y se describen, por ejemplo, en la bibliografía "Fabricación moderna de calzado" Nº 61: Solings, noviembre de 2001, Stephen Abbott y Mike George, Satra Technology Centre 2001. Los materiales de espuma de poliuretano integral se utilizan en diferentes áreas. Una utilización convencional consiste en las suelas de calzado, por ejemplo, para zapatos, zapatillas, sandalias y botas, sin embargo, también en el sector de los equipamientos interiores en los vehículos a motor, por ejemplo, volantes, apoyacabezas o pulsadores. Otras posibles aplicaciones son aquellas como apoyabrazos, o como asientos de motocicleta.
- 25 Convencionalmente, la mezcla de reacción para la fabricación de materiales de espuma de poliuretano integral, contiene agentes de desmoldeo interiores, para poder retirar fácilmente del molde el cuerpo moldeado fabricado. De esta manera, también se evitan defectos en el material de espuma de poliuretano integral, que se pueden generar debido a una adherencia al molde. Como agentes de desmoldeo interiores se conocen los dimetilsiloxanos, éster de ácidos grasos de cadena larga, saturados o insaturados, como por ejemplo, éster de ácido esteárico o los ácidos oleicos, y los dialquil ftalatos.
- 30 Mediante la adición de polidimetilsiloxanos o de éster de ácido graso a la mezcla de reacción, para la fabricación de materiales de espuma de poliuretano integral, se generan perturbaciones en la conformación de la espuma. La utilización de dichos agentes de desmoldeo interiores conduce a una estructura celular gruesa no deseada, y perjudica la conformación del revestimiento exterior compacto, importante para los materiales de espuma de poliuretano integral. Además, se influye de manera negativa en las propiedades mecánicas de la espuma integral, como por ejemplo, la dureza, la resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura, así como el comportamiento de hidrólisis.
- 35 Los dialquil ftalatos son agentes de desmoldeo altamente eficaces, que no presentan los efectos negativos anteriormente mencionados sobre la estructura celular y la conformación del revestimiento de los materiales de espuma de poliuretano integral. Sin embargo, se encuentra prohibida su utilización por razones de protección del medio ambiente y de la salud.
- 40 Por consiguiente, el objeto de la presente invención consiste en proporcionar un método para la fabricación de materiales de espuma de poliuretano integral, en el que no se influye de manera negativa sobre la estructura celular ni en la conformación del revestimiento exterior de los materiales de espuma de poliuretano integral a fabricar.
- 45 Otro objeto de la presente invención consiste en proporcionar materiales de espuma de poliuretano integral que presenten las propiedades mecánicas sobresalientes, como por ejemplo, la dureza, la resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura, también contra el envejecimiento por hidrólisis.
- 50 El objeto de la presente invención se resuelve, sorprendentemente, mediante un método en el que se mezclan a) poliisocianatos orgánicos con b) compuestos de elevado peso molecular con, al menos, dos átomos de hidrógeno reactivos, c) agentes espumantes, d) dialquil ésteres de ácido ciclohexanodicarboxílico, y eventualmente e) agente extensores de cadena y/o agentes reticuladores, f) catalizadores y g) otros agentes auxiliares y/o sustancias

aditivas, para obtener una mezcla se reacción, y dicha mezcla se introduce en un molde, y se permite su reacción con el fin de obtener un material de espuma de poliuretano integral.

Además, otro objeto conforme a la presente invención consiste en un material de espuma de poliuretano integral, que se pueda obtener mediante un método conforme a la presente invención.

5 Como materiales de espuma de poliuretano integral, en el sentido de la presente invención, se consideran los materiales de espuma de poliuretano de acuerdo con la norma DIN 7726, con una zona periférica que como núcleo presenta una densidad elevada debido al proceso de moldeado. La densidad aparente total promediada en el núcleo y en la zona periférica, asciende preferentemente a $0,08 \text{ g/cm}^3$, de manera particularmente preferente de $0,15$ a $0,80 \text{ g/cm}^3$, y particularmente de $0,25$ a $0,70 \text{ g/cm}^3$.

10 Los poliisocianatos (a) orgánicos y/o modificados, utilizados para la fabricación de los materiales de espuma de poliuretano integral conformes a la presente invención, comprenden los isocianatos (componente a-1) alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, bivalente o polivalentes, conocidos a partir del estado del arte, así como cualquier mezcla. Ejemplos de ello son 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, las mezclas de diisocianatos de difenilmetano monoméricos y homólogos polinucleares del diisocianato de difenilmetano (polímero MDI), tetrametilendiisocianato, hexametildiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 2,4- ó 2,6-toluidendiisocianato (TDI), o mezclas de los isocianatos mencionados.

15 Preferentemente, se utiliza 4,4'-MDI. El 4,4'-MDI utilizado de manera preferente, puede contener de 0 a 20 % en peso de 2,4' MDI, y cantidades reducidas de hasta alrededor del 10 % en peso de poliisocianatos modificados con alofanato o con uretonimina. También se pueden utilizar cantidades reducidas de polimetilen- polifenilendiisocianato (polímero MDI). La cantidad total de dichos poliisocianatos altamente funcionales, no debe exceder el 5 % en peso del isocianato utilizado.

20 El componente de poliisocianato (a) se utiliza preferentemente en forma de prepolímeros de poliisocianato. Dichos prepolímeros de poliisocianatos se pueden obtener en tanto que los poliisocianatos anteriormente descritos (a-1) se someten, por ejemplo, a temperaturas de 30°C a 100°C , preferentemente a alrededor de 80°C , con polioles (a-2), para su reacción con el fin de obtener prepolímeros.

25 Los polioles (a-2) resultan conocidos para el experto en el arte, y se describen, por ejemplo, en la bibliografía "Manual de materiales plásticos, tomo 7, poliuretanos", editorial Carl Hanser Verlag, 3ª edición 1993, capítulo 3.1. Se utilizan preferentemente como polioles (a-2), los compuestos de elevado peso molecular descritos como b), con átomos de hidrógeno reactivos en presencia de isocianatos.

30 Eventualmente, en la fabricación de prepolímeros de isocianatos, a los polioles mencionados se suministran agentes extensores de cadena o agentes reticuladores convencionales. Esta clase de sustancias se describen a continuación como e).

Los compuestos que presentan un mayor peso molecular b), y que presentan, al menos, dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos de isocianatos, pueden ser polieteroles o poliesteroles.

35 Los polieteroles se fabrican mediante métodos conocidos, por ejemplo, mediante una polimerización aniónica con hidróxidos alcalinos o alcoholatos alcalinos como catalizadores, y mediante la adición de, al menos, una molécula iniciadora que contiene de 2 a 3 átomos de hidrógeno reactivos combinados, o mediante una polimerización catiónica con ácidos de Lewis, como por ejemplo, pentacloruro de antimonio o eterato de fluoruro de boro, compuesto por uno o una pluralidad de óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquileo. Los óxidos de alquileo apropiados son, por ejemplo, tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- ó 2,3-butileno, y preferentemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Además, como catalizadores también se pueden utilizar compuestos de cianuro de múltiples metales, los denominados catalizadores DMC. Los óxidos de alquileo se pueden utilizar individualmente de manera alternada uno después de otro o como mezclas. Se prefieren las mezclas de óxido de 1,2-propileno y de óxido de etileno, en donde el óxido de etileno se utiliza en cantidades de 40 10 a 50 % como bloque final de óxido de etileno ("EO-cap"), de manera que los polioles obtenidos presentan grupos finales de OH primarios mayores al 70 %.

Como moléculas iniciadoras se consideran el agua o los alcoholes bivalentes y trivalentes, como el etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butandiol, glicerina o trimetilolpropano.

50 Los poliéter polioles, preferentemente polioxipropileno-polioxi-etileno-polioles, presentan preferentemente una funcionalidad de 2 a 3, y masas molares de 1.000 a 8.000, preferentemente de 2.000 a 6.000 g/mol.

Los polioles de poliéster se pueden fabricar, por ejemplo, a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 6 átomos de carbono, y alcoholes

5 polivalentes, preferentemente dioles con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono. Como ácidos dicarboxílicos se consideran, por ejemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Los ácidos dicarboxílicos se pueden utilizar tanto individualmente como también
 10 de manera combinada entre sí. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres, se pueden utilizar también los derivados de ácido dicarboxílico correspondientes, como por ejemplo, los ésteres de ácido dicarboxílico de alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de ácido dicarboxílico. Se utilizan preferentemente las mezclas de ácidos dicarboxílicos compuestas por ácido succínico, ácido glutámico y ácido adípico en las proporciones de, por ejemplo, 20 a 35 : 35 a 50 : 20 a 32 partes en peso, y particularmente ácido adípico. Ejemplos de alcoholes bivalentes y polivalentes, particularmente dioles, son: etandiol, dietilenglicol, 1,2- ó 1,3-propandiol, dipropilenglicol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 1,10-decandiol, glicerina y trimetilolpropano. Preferentemente, se utilizan etandiol, dietilenglicol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol y 1,6-hexandiol. Además se pueden utilizar los polioles de poliéster de lactonas, por ejemplo, ϵ -caprolactona o ácidos hidroxycarbónicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxicapróico.

15 Para la fabricación de polioles de poliéster se pueden policondensar, por ejemplo, ácidos policarboxílicos aromáticos y preferentemente alifáticos, y/o derivados, y alcoholes polivalentes sin catalizadores o preferentemente en presencia de catalizadores para la esterificación, convenientemente en una atmósfera de gas inerte, como por ejemplo, nitrógeno, monóxido de carbono, helio, argón, etc. en la fundición a temperaturas de 150 a 250 °C, preferentemente de 180 a 220 °C, eventualmente bajo una presión reducida, hasta obtener el índice de acidez deseado que preferentemente es menor a 10, de manera particularmente preferente es menor a 2. De acuerdo con
 20 una forma de ejecución preferida, se policondensa como mezcla de esterificación con las temperaturas anteriormente mencionadas, hasta alcanzar un índice de acidez de 80 a 30, preferentemente de 40 a 30, bajo una presión normal, y a continuación bajo una presión menor a 500 mbares, preferentemente de 50 a 150 mbares. Como catalizadores para esterificación se consideran, por ejemplo, los catalizadores de hierro, de cadmio, de cobalto, de plomo, de cinc, de antimonio, de magnesio, de titanio y de estaño, en forma de metales, óxidos de metal o sales de metal. Sin embargo, la policondensación se puede realizar también en una fase líquida en presencia de agentes de dilución y/o agentes arrastradores, como por ejemplo, benceno, tolueno, xileno o clorobenceno para la separación por destilación azeotrópica del agua de condensación. Para la fabricación de polioles de poliéster, se policondensan los ácidos policarboxílicos orgánicos y/o los derivados, y alcoholes polivalentes, de manera ventajosa con una relación molar 1 : 1 a 1,8, preferentemente 1 : 1,05 a 1,2.

30 Los polioles de poliéster obtenidos presentan preferentemente una funcionalidad de 2 a 4, particularmente de 2 a 3, y una masa molar de 480 a 3000, preferentemente de 1000 a 3000 g/mol.

Además, como compuestos de elevado peso molecular b) con, al menos, dos átomos de hidrógeno reactivos en presencia de isocianatos, resultan apropiados los polioles modificados con polímeros, preferentemente poliesteroles o polieteroles modificados con polímeros, de manera particularmente preferente los polieteroles de injerto o bien, los poliesteroles de injerto, particularmente los polieteroles de injerto. Además, se trata de un denominado poliol
 35 polimérico, que convencionalmente presenta un contenido de polímeros, preferentemente termoplásticos, de 5 a 60 % en peso, preferentemente de 10 a 55 % en peso, de manera particularmente preferente de 30 a 55 % en peso, y particularmente de 40 a 50 % en peso. Dichos poliesteroles poliméricos se describen, por ejemplo, en la patente WO 05/098763 y EP-A 250 351, y convencionalmente se producen mediante una polimerización radical de monómeros olefínicos apropiados, por ejemplo, estireno, acrilonitrilo, (met)acrilatos, ácido (met)acrílico y/o acrilamidas, en un poliesterol que se utiliza como base de injerto. Las cadenas laterales se obtienen generalmente mediante la transferencia de los radicales de las cadenas de polímeros crecientes, a los poliesteroles o polieteroles. El poliol de polímero contiene, además del copolimerizado de injerto, principalmente los homopolímeros de las olefinas, dispersadas en poliesterol o bien, polieterol sin modificar.

45 En una forma de ejecución preferida, como monómeros se utilizan el acrilonitrilo, estireno, acrilonitrilo y estireno, de manera particularmente preferente exclusivamente el estireno. Los monómeros se polimerizan eventualmente en presencia de otros monómeros, de un macrómero, de un moderador, y utilizando un iniciador radical, generalmente compuestos de óxido peróxido o de óxido azoico, en un poliesterol o polieterol como fase continua. Dicho método se describe, por ejemplo, en las patentes DE 111 394, US 3 304 273,

50 US 3 383 351, US 3 523 093, DE 1 152 536 y DE 1 152 537.

Durante la polimerización radical, los macrómeros se incorporan en las cadenas de copolímeros. De esta manera, se conforman los copolímeros en bloque con un bloque de poliéster, o bien de poliéter y un bloque de poli-acrilonitrilo-estireno, que actúan como un mediador de fase en la superficie interfacial entre la fase continua y la fase dispersa, y que suprimen la aglomeración de las partículas de poliesterol polimérico. La fracción de macrómeros asciende
 55 convencionalmente de 1 a 20 % en peso, en relación con el peso total de monómeros utilizados para la fabricación del poliol de polímero.

En el caso que el compuesto de elevado peso molecular b) contenga poliol de polímero, dicho poliol de polímero se presenta preferentemente junto con otros polioles, por ejemplo, los polieteroles, poliesteroles o mezclas de

polieteroles y poliesteroles. De manera particularmente preferente, la fracción de polioli de polímero es mayor al 5 % en peso, en relación con el peso total del componente (b). Los polioles de polímeros se pueden encontrar, por ejemplo, en relación con el peso total del componente (b), en una cantidad de 7 a 90 % en peso, o de 11 a 80 % en peso. De manera particularmente preferente, en el caso del polioli de polímero se trata de poliesterol de polímero o polieterol de polímero.

Además, en la fabricación de materiales de espuma de poliuretano integral, se adicionan agentes espumantes (c). Dichos agentes espumantes c) pueden contener agua. Como agentes espumantes (c) se pueden utilizar adicionalmente, además del agua, los compuestos que actúan química y/o físicamente que resultan conocidos en general. Como agentes espumantes químicos se entienden aquellos compuestos que mediante la reacción con isocianato conforman productos gaseosos, como por ejemplo, agua o ácido fórmico. Como agentes espumantes físicos se entienden aquellos compuestos que se disuelven o se emulsionan en las sustancias de aplicación para la fabricación de poliuretano, y que se evaporan bajo las condiciones de la conformación del poliuretano. Además, se trata, por ejemplo, de hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, y otros compuestos, como por ejemplo, alcanos perfluorados, como por ejemplo, perfluorohexano, hidrocarburos clorofluorados, y éteres, ésteres, cetonas, acetales o mezclas de ellos, por ejemplo, hidrocarburos (ciclo)alifáticos con 4 a 8 átomos de carbono, o hidrocarburos fluorados, como Solkane® 365 mfc de la empresa Solvay Fluorides LLC. En una forma de ejecución preferida, como agente espumante se utiliza una mezcla que contiene, al menos, uno de dichos agentes espumantes y agua, particularmente agua como único agente espumante. En el caso que no se utilice agua como agente espumante, se utiliza preferentemente de manera exclusiva un agente espumante de reacción física.

En una forma de ejecución preferente, el contenido de agua asciende de 0,1 a 2 % en peso, preferentemente de 0,2 a 1,5 % en peso, de manera particularmente preferente de 0,3 a 1,2 % en peso, particularmente de 0,4 a 1 % en peso, en relación con el peso total de los componentes (a) hasta (g).

En una forma de ejecución adicional preferente, para la transformación de los componentes (a) hasta (e), y eventualmente (f) y (g), se adicionan como agente espumante adicional, microesferas huecas que contienen un agente espumante de reacción física. Las microesferas huecas se pueden utilizar también combinadas con los agentes espumantes anteriormente mencionados.

Las microesferas huecas están compuestas convencionalmente por una cápsula de polímero termoplástico, y se encuentran rellenas con una sustancia líquida de bajo punto de ebullición, con base de alcanos. La fabricación de esta clase de microesferas huecas se describe en la patente US 3 615 972. Las microesferas huecas presentan en general un diámetro de 5 mm a 50 mm. Ejemplos de microesferas huecas apropiadas se obtienen con el nombre comercial Expancell® de la empresa Akzo Nobel.

Las microesferas huecas se adicionan generalmente en una cantidad de 0,5 a 5 % en peso, en relación con el peso total de los componentes (b), (c) y (d).

Como dialquil ésteres de ácido ciclohexanodicarboxílico d) se utilizan preferentemente dialquil ésteres de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico. Preferentemente, en el caso de los radicales alquilo de los dialquil ésteres de ácido ciclohexanodicarboxílico d) se trata de hidrocarburos saturados o insaturados, de cadena lineal o cadena ramificada, alifáticos o cicloalifáticos, con respectivamente 3 a 30 átomos de carbono. Eventualmente, los radicales alquilo se pueden encontrar enlazados en el dialquil éster de ácido ciclohexanodicarboxílico, también mediante un enlace covalente. En el caso de los radicales alquilo se trata de manera particularmente preferente de hidrocarburos alifáticos saturados de cadena lineal, con respectivamente 5 a 20, de manera aún más preferente de 7 a 15 átomos de carbono. Además, ambos radicales alquilo presentan particularmente la misma longitud. Por ejemplo, como dialquil ésteres de ácido ciclohexanodicarboxílico se pueden utilizar los ésteres dinonil de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico.

De manera preferente, se utilizan dialquil ésteres de ácido ciclohexanodicarboxílico d) en cantidades de 1 a 20 % en peso, de manera particularmente preferente de 2 a 15 % en peso, y particularmente de 3 a 10 % en peso, en relación con el peso total de los componentes (a) hasta (g).

Como agentes extensores de cadena y/o agentes reticuladores (e) se utilizan sustancias con una masa molar preferentemente menor a 500 g/mol, de manera particularmente preferente de 60 a 400 g/mol, en donde los extensores de cadena 2 presentan átomos de hidrógeno que reaccionan con isocianatos, y los agentes reticuladores 3 presentan átomos de hidrógeno que reaccionan con isocianato. Dichos agentes se pueden utilizar individualmente o preferentemente en forma de mezclas. De manera preferente, se utilizan dioles y/o trioles con masas molares menores a 400, de manera particularmente preferente de 60 a 300, y particularmente de 60 a 150. Se consideran, por ejemplo, los dioles alifáticos, cicloalifáticos, y/o aralifáticos con 2 a 14, preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, como por ejemplo, etilenglicol, 1,3-propandiol, 1,10-decandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-dihidroxiciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y preferentemente 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol y bis-(2-hidroxietil)-hidroquinona, trioles, como por ejemplo, 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxi-ciclohexano, glicerina y trimetilolpropano, y óxidos de polialquilenos de bajo peso molecular que contienen grupos hidroxilo, con base de óxido de etileno y/o óxido de 1,2-propileno, y los dioles

y/o trioles mencionados anteriormente como moléculas iniciadoras. De manera particularmente preferente, como extensores de cadena (c) se utilizan monoetilenglicol, 1,4-butandiol, glicerina o mezclas de ellos.

5 Cuando se aplican agentes extensores de cadena, agentes reticuladores o mezclas de los mismos, dichos agentes se utilizan convenientemente en cantidades de 1 a 60 % en peso, preferentemente de 1,5 a 50 % en peso, y particularmente de 2 a 40 % en peso, en relación con el peso de los componentes (b) y (e).

10 Como catalizadores (f) para la fabricación de materiales de espuma de poliuretano, se utilizan preferentemente compuestos que aceleran considerablemente la reacción de los compuestos que contienen grupos hidroxilo del componente (b), y eventualmente (e) con los poliisocianatos (a) orgánicos, eventualmente modificados. Se consideran, por ejemplo, las amidinas, como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias, como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metil-, N-etil-, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametil-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-hexanodiamina, pentametil-dietilentriamina, tetrametildiaminoetiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperacina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo-(3,3,0)-octano, y preferentemente 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano y compuestos de alcanolamina, como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina y dimetiletanolamina. De la misma manera, se consideran los 15 compuestos metálicos orgánicos, preferentemente compuestos orgánicos de estaño, como sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II) y las sales de dialquilestaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, como por ejemplo, diacetato de dibutil estaño, dilaurato de dibutil estaño, maleato de dibutil estaño y diacetato de dioctil estaño, así como 20 carboxilatos de bismuto, como neodecanoato de bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto o mezclas de los mismos. Los compuestos de metal orgánicos se pueden utilizar individualmente o preferentemente en combinación con aminas altamente alcalinas. En el caso que el componente (b) sea un éster, se utilizan preferentemente de manera exclusiva catalizadores de aminas.

De manera preferente, se utilizan 0,001 a 5 % en peso, particularmente de 0,05 a 2 % en peso del catalizador o bien, de una combinación de catalizadores, en relación con el peso del componente (b).

25 A la mezcla de reacción para la fabricación de las espumas de poliuretano, se adicionan eventualmente también agentes auxiliares y/o sustancias aditivas (g). Se consideran, por ejemplo, las sustancias tensioactivas, los estabilizadores de espuma, reguladores celular, otros agentes de desmoldeo, sustancias de relleno, pigmentos, agentes protectores contra la hidrólisis, sustancias absorbentes de olores, y sustancias que presentan un efecto fungistático y/o bacteriostático.

30 Como sustancias tensioactivas se consideran, por ejemplo, los compuestos que se utilizan para el refuerzo de la homogeneización de los productos de base, y eventualmente también resultan apropiados los compuestos que regulan la estructura celular. Se consideran, por ejemplo, los emulsionantes, como las sales de sodio de sulfatos de aceite de ricino o de ácidos grasos, así como las sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo, de dietilamina de ácido oleico, dietanolamina de ácido esteárico, dietanolamina de ácido ricinoleico, sales de ácidos sulfónicos, por 35 ejemplo, sales alcalinas o de amonio, de ácido dodecilbenceno o dinaftilmetano disulfónico, y ácido ricinoleico; estabilizadores de espuma, como copolímeros de siloxano-oxalquileno y otros organopolisiloxanos, alquifenoles oxietilenados, alcoholes grasos oxietilenados, aceites parafínicos, ésteres de aceite de ricino, o bien de ácido ricinoleico, aceite de rojo turco y aceite de cacahuete, y reguladores celulares como parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos. Para mejorar la acción emulsionante, la estructura celular y/o la estabilización de la espuma, 40 resultan apropiados además los acrilatos oligómeros con radicales polioxilquileno y radicales fluoroalcanos como grupos laterales. Las sustancias tensioactivas se utilizan convencionalmente en cantidades de 0,01 a 5 partes en peso, en relación con las 100 partes en peso del componente (b).

45 Como otros agentes de desmoldeo apropiados, se mencionan a modo de ejemplo: Los productos de transformación de los ésteres de ácido graso con poliisocianatos, sales de polisiloxanos y ácidos grasos que contienen grupos amino, sales de ácidos carboxílicos (ciclo)alifáticos saturados o insaturados con, al menos, 8 átomos C, y aminas terciarias, así como particularmente agentes de desmoldeo interiores, como ésteres y/o amidas de ácido carboxílico fabricados mediante esterificación o amidación de una mezcla compuesta por ácido montánico y, al menos, un ácido carboxílico alifático con, al menos, 10 átomos C con, al menos, alcanolaminas bifuncionales, polioles y/o poliaminas con masas molares de 60 a 400 g/mol, se revelan, por ejemplo, en la patente EP 153 639. También mezclas de 50 aminas orgánicas, sales de metal del ácido esteárico y ácidos orgánicos monocarboxílicos y dicarboxílicos, o sus anhídridos, como se revela, por ejemplo, en la patente DE-A-3 607 447, o mezclas compuestas por un compuesto imino, la sal de metal de un ácido carboxílico y eventualmente un ácido carboxílico, como se revela, por ejemplo, en la patente US 4 764 537. Las mezclas de reacción conformes a la presente invención, preferentemente no comprenden ningún agente de desmoldeo adicional.

55 Como sustancias de relleno, particularmente las sustancias de relleno que presentan un efecto de refuerzo, se consideran las sustancias de relleno orgánicas e inorgánicas convencionales, de por sí conocidas, agentes de refuerzo, agentes de carga, agentes de recubrimiento, etc. Individualmente se mencionan a modo de ejemplo: sustancias de relleno inorgánicas, como minerales silicatos, por ejemplo, silicatos de capa, como antigorita,

- bentonita, serpentina, hornablenda, amfíboles, crisotilo y talco, óxido de metal como caolín, óxido de aluminio, óxido de titanio, óxido de cinc y óxido de hierro, sales de metal como tiza y espatoso pesado, y pigmentos inorgánicos como sulfuro de cadmio, sulfuro de cinc, así como vidrio, entre otros. Preferentemente, se utilizan caolín (arcilla blanca), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio, así como minerales naturales y sintéticos en forma de fibras, como wollastonita, fibras de metal y particularmente fibras de vidrio de diferentes longitudes, que eventualmente se pueden encolar. Como sustancias de relleno orgánicas se consideran, por ejemplo, negro de carbón, melamina, colofonia, resina de ciclopentadienilo y polímeros de tapón, así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, de poliacrilonitrilo, poliuretano, de poliéster, sobre la base de ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos, y particularmente fibras de carbono.
- 5
- 10 Las sustancias inorgánicas y orgánicas, se pueden utilizar individualmente o como mezclas, y se adicionan a la mezcla de reacción de manera ventajosa, en cantidades de 0,5 a 50 % en peso, preferentemente de 1 a 40 % en peso, en relación con el peso de los componentes (a) hasta (c), en donde, sin embargo, el contenido de esteras, vellones y tejidos de fibras naturales y sintéticas, puede alcanzar valores de hasta un 80 % en peso.
- 15 Los componentes (a) hasta (g) para la fabricación de un material de espuma de poliuretano integral conforme a la presente invención, se mezclan en cantidades tales de manera que la relación de equivalencia de los grupos NCO de los poliisocianatos (a) para la suma de los átomos de hidrógeno reactivos de los componentes (b), (c) y (d), asciende de 1 : 0,8 a 1 : 1,25, preferentemente de 1 : 0,9 a 1 : 1,15.
- 20 Los materiales de espuma de poliuretano integral conformes a la presente invención, se fabrican preferentemente de acuerdo con el método directo con la ayuda de la técnica de baja presión o de alta presión, en herramientas de moldeo cerradas, convenientemente templadas. Las herramientas de moldeo están conformadas convencionalmente por metal, por ejemplo, aluminio o acero. Dichos procedimientos se describen, por ejemplo, en la bibliografía de Piechota y Röhr en "Material de espuma integral", editorial Carl-Hanser-Verlag, Munich, Viena, 1975, o en el "Manual de materiales plásticos", tomo 7, poliuretanos, 3ª edición, 1993, capítulo 7.
- 25 Los componentes de partida (a) hasta (g) se mezclan preferentemente a una temperatura de 15 a 90 °C, de manera particularmente preferente de 25 a 55 °C, y la mezcla de reacción se incorpora en la herramienta de moldeo cerrada, eventualmente bajo una presión incrementada. El mezclado se puede realizar de manera mecánica mediante un agitador o un agitador espiral, o bajo una presión elevada en el denominado método de inyección contracorriente. La temperatura de la herramienta de moldeo asciende convenientemente de 20 a 160 °C, preferentemente de 30 a 120 °C, de manera particularmente preferente de 30 a 60 °C. Además, en la presente invención, se considera como mezcla de reacción la mezcla de los componentes (a) hasta (g) en las transformaciones de reacción menores al 90%, en relación con los grupos de isocianatos.
- 30
- 35 La cantidad de la mezcla de reacción introducida en la herramienta de moldeo, se proporcionan de manera que el cuerpo moldeado obtenido compuesto por los materiales de espuma integral, presenten una densidad preferentemente de 0,08 a 0,90 g/cm³, de manera particularmente preferente de 0,15 a 0,80 g/cm³, y particularmente de 0,25 a 0,70 g/cm³. Los grados de compresión para la fabricación de los materiales de espuma de poliuretano integral conformes a la presente invención, se encuentran en el rango de 1,1 a 8,5, preferentemente de 2,1 a 7,0.
- 40 Además, es objeto de la presente invención proporcionar un material de espuma de poliuretano integral, que se pueda obtener de acuerdo con el método conforme a la presente invención. Esta clase de materiales de espuma de poliuretano integral conforme a la presente invención, se utilizan preferentemente en las suelas de calzados, por ejemplo, para zapatos, zapatillas, sandalias y botas, sin embargo, también en el interior de los vehículos de transporte, por ejemplo, en automóviles como volantes, apoyacabezas o pulsadores o como respaldos. Otras opciones de aplicación son los apoyabrazos para sillas o los asientos de motocicletas. De manera particularmente preferente, los materiales de espuma de poliuretano integral conformes a la presente invención se utilizan como suelas de calzados o en el interior de los automóviles.
- 45 Otro objeto de la presente invención consiste en utilizar el dialquil éster de ácido ciclohexanodicarboxílico descrito como f), como agente de desmoldeo interior en la fabricación de materiales de espuma de poliuretano integral.
- A continuación, se explica en detalle la presente invención mediante ejemplos.
- De acuerdo con la tabla 1, se han preparado los componentes A y los componentes B, y a continuación se han mezclado entre sí con un índice de isocianato de 100, y se han introducido en un molde cerrado, de manera que las piezas moldeadas se han obtenido con una densidad media de 550 g/L.
- 50

ES 2 406 688 T3

Tabla 1

	V1	V2	V3	V4	Ejemplo 1
Componente A					
Poliol 1	79,47	86,47	88,47	82,47	86,47
Monoetilenglicol	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Catalizador	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Agente antiestático	2	2	2	2	2
Agua	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
IMR 1	10	0	0	0	0
IMR 2	0	3	0	0	0
IMR 3	0	0	1	0	0
IMR 4	0	0	0	3	0
IMR 5	0	0	0	0	7
Suma componente A	100	100	100	100	100
Componente B (contenido de NCO = 16%)					
4,4-MDI	49	49	49	49	49
MDI modificado con uretonimina	4	4	4	4	4
Poliol 2	29	29	29	29	29
Poliol 3	10	10	10	10	10
γ -butirolactona	7	7	7	7	7
Dietil oxalato	1	1	1	1	1
Suma componente B	100	100	100	100	100
<p>Poliol 1: Poliesterol con base de ácido adípico, monoetilenglicol y dietilenglicol; masa molar media de 2000 g/mol</p> <p>Poliol 2: Poliesterol con base de ácido adípico, monoetilenglicol y 1,4-butandiol; masa molar media de 2000 g/mol</p> <p>Poliol 3: Poliesterol con base de ácido adípico, monoetilenglicol, dietilenglicol y trimetilolpropano; masa molar media de 2500 g/mol</p> <p>Catalizador: 33 % en peso de tetraetilendiamina en monoetilenglicol, antiestático: sal de amonio en monoetilenglicol</p> <p>IMR 1: Agente de desmoldeo interior Radia® 7171 de la empresa Oleon, éster de ácido oleico y pentaeritrita, dosificación recomendada de 8 a 12 % en peso del componente A</p> <p>IMR 2: Agente de desmoldeo interior, amida del ácido oleico y aminas alifáticas, dosificación recomendada de 2 a 4 % en peso del componente A</p> <p>IMR 3: Agente de desmoldeo interior Dow Corning® 1248 Fluid de la empresa Dow Corning, dimetilsiloxano, funcionalizado mediante injerto de glicol, dosificación recomendada 1 a 2 % en peso del componente A</p> <p>IMR 4: Aceite de soja epoxidado, dosificación recomendada de 2 a 4 % en peso del componente A</p> <p>IMR 5: Hexamoll DINCH® de la empresa BASF AG, diisononilo-ciclohexano-dicarboxilato</p>					

5 De los materiales de espuma de poliuretano integral obtenidos, se han determinado la dureza de acuerdo con DIN 53505, la resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura de acuerdo con DIN 53504, antes y después de 7 días de envejecimiento por hidrólisis del material de espuma integral a 70 °C y ante una humedad relativa del 95 %. En la tabla 2 se indican los datos obtenidos y la estructura celular obtenida en el núcleo de los materiales de espuma, y el número máximo de desmoldeos sin una adición adicional de agentes de desmoldeo exteriores. Además, en un molde limpio se ha introducido una vez un agente de desmoldeo externo. A continuación, se han producido placas

ES 2 406 688 T3

de prueba sin otra adición de agente de desmoldeo exterior, y se ha determinado el número de placas de prueba que se han fabricado sin adherirse.

Tabla 2

	V1	V2	V3	V4	Ejemplo 1
Dureza (shore A)	43	43	no medible	42	45
Dureza después de la hidrólisis	41	35	no medible	40	44
			no medible		
Resistencia a la tracción [N/mm ²]	5	5,2	no medible	4,8	5,4
Resistencia a la tracción después de la hidrólisis [N/mm ²]	5,5	3,5	no medible	4,5	6,4
			no medible		
Alargamiento de rotura [%]	470	480	no medible	370	490
Alargamiento de rotura hidrólisis [%]	520	370	no medible	420	532
Estructura celular	Gruesa	Fina	Muy gruesa, conformación de revestimiento deficiente	Fina	Fina, muy homogénea
Número máximo de desmoldeos	4	2	2	1	4

- 5 Mediante la utilización de silicona como agente de desmoldeo, no se han podido determinar las propiedades mecánicas de la espuma, debido a la estructura deficiente de la espuma. Los materiales de espuma con aceite de soja epoxidado como agentes de desmoldeo, presentan la estructura celular fina deseada, sin embargo, cuando se utiliza dicho agente de desmoldeo interior sólo se puede realizar un desmoldeo sin utilizar agentes de desmoldeo adicionales, y el cuerpo moldeado obtenido resulta quebradizo. Principalmente, debido a los valores deficientes, esto
- 10 resulta notable para la resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura. Los ésteres de ácido oleico y pentaeritritol presentan valores mecánicos admisibles, antes y después del envejecimiento por hidrólisis, sin embargo, presentan una estructura celular gruesa no deseada. La utilización de amidas de ácido oleico y de aminas alifáticas como agentes de desmoldeo interiores, conduce a la obtención de cuerpos moldeados con propiedades mecánicas deficientes después del envejecimiento por hidrólisis. Cuando se utiliza diisononilo-ciclohexano-dicarboxilato como
- 15 agente de desmoldeo interior, se obtienen cuerpos de prueba con una estructura celular muy fina y homogénea, y propiedades mecánicas excelentes antes y después del envejecimiento por hidrólisis. Además, el diisononilo-ciclohexano-dicarboxilato presenta propiedades de desmoldeo muy óptimas.

REIVINDICACIONES

1. Método para la fabricación de materiales de espuma de poliuretano integral, en el que se mezclan:
- a) poliisocianatos orgánicos con
 - b) polieteroles, poliesteroles o polioles modificados con polímeros,
 - 5 c) agentes espumantes,
 - d) dialquil ésteres de ácido ciclohexanodicarboxílico, y eventualmente
 - e) agentes extensores de cadena y/o agentes reticuladores,
 - f) catalizadores y
 - g) otros agentes auxiliares y/o sustancias aditivas,
- 10 para obtener una mezcla de reacción, en cantidades tales de manera que la relación de equivalencia de los grupos NCO de los poliisocianatos (a) asciende a 1 : 0,8 a 1 : 1,25 para la suma de los átomos de hidrógeno reactivos de los componentes (b), (c) y (d), dicha mezcla se introduce en un molde, y se permite la reacción para obtener un material de espuma de poliuretano integral.
- 15 2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** como dialquil éster de ácido ciclohexanodicarboxílico comprende un dialquil éster de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico.
3. Método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** los radicales alquilo en el dialquil éster de ácido ciclohexanodicarboxílico c) comprenden respectivamente 3 a 30 átomos de carbono.
4. Material de espuma de poliuretano integral, que se puede obtener mediante un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3.
- 20 5. Utilización de materiales de espuma de poliuretano integral, de acuerdo con la reivindicación 4, en los espacios interiores de vehículos de transporte.
6. Utilización de materiales de espuma de poliuretano integral, de acuerdo con la reivindicación 4, como suela de calzados.
- 25 7. Utilización de dialquil ésteres de ácido ciclohexanodicarboxílico como agente de desmoldeo en los materiales de espuma de poliuretano integral.